

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **55164236 A**

(43)Date of publication of
application: 20. 12 . 80

(51)Int Cl **C08L 27/00**
C08K 3/34

(21)Application number: **54070849**

(22)Date of filing: 07 . 06 . 79

(71)Applicant: **NIPPON CHEM IND CO
LTD:THE**

(72)Inventor: **KASHIWASE HIROYUKI
MITA MUNEO
MORISHITA TOSHIHIKO**

**(54)HALOGEN-CONTAINING RESIN
COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: The title composition, capable of giving a nontoxic product, having improved thermal stability, and comprising zinc-substituted zeolite A and a halogen-containing resin.

CONSTITUTION: 100pts.wt. of a halogen-containing resin is kneaded with 0.2W 10pts.wt. preferably 1W5pts.wt. of a

zinc-substituted zeolite A, wherein substitutable cations are substituted by zinc, in the zeolite A of the formula $(1 \pm 0.2) M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (1.9 \pm 0.5) SiO_2 \cdot (0.5W6)H_2O$ (M is cation such as Na) as a stabilizer. The use of an alkaline earth metal-substituted zeolite A, preferably Ca or Mg, in combination prevents the zinc discoloration and improves the thermal stability. An epoxy compound as an assistant stabilizer is preferably added to improve the thermal stability and transparency.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japlo

09 日本国特許庁 (JP)

00 特許出願公開

12 公開特許公報 (A)

昭55-164236

51 Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

43 公開 昭和55年(1980)12月20日

C 08 L 27 00

7019-4 J

C 08 K 3 34

C A B

6911-4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

54 ハロゲン含有樹脂組成物

千葉市真砂 3-16-1-213

21 特 願 昭54-70649

72 発 明 者 森下敏彦

22 出 願 昭54(1979)6月7日

東京都江戸川区小松川 1-10

72 発 明 者 柏瀬弘之

71 出 願 人 日本化学工業株式会社

船橋市習志野台 2-44-15

東京都江東区亀戸 9 丁目15番 1 号

72 発 明 者 三田宗雄

74 代 理 人 弁理士 豊田善雄

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン含有樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) ハロゲン含有樹脂に安定剤として少なくとも亜鉛置換型の A 型ゼオライトを配合してなる熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。

2) 安定剤として亜鉛置換型の A 型ゼオライトおよびアルカリ土類金属置換型の A 型ゼオライトを配合してなることを特徴とする特許請求の範囲が 1 項記載の熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。

3) 安定剤として亜鉛およびアルカリ土類金属を同時に置換した A 型ゼオライトを配合してなることを特徴とする特許請求の範囲が 1 項記載の熱安定性良好なハロゲン樹脂組成物。

4) 安定剤の助剤としてエポキシ化合物を配合することを特徴とする特許請求の範囲が 1 項乃至 3 項のいずれかの項記載の熱安定性良好なハロ

ゲン樹脂組成物。

5) アルカリ土類金属置換型の A 型ゼオライトがカルシウムまたはマグネシウム置換型の A 型ゼオライトであることを特徴とする特許請求の範囲が 2 項又は 3 項記載の熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。

6) ハロゲン含有樹脂が塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲が 1 項乃至 5 項のいずれかの項記載の熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン含有樹脂に安定剤として亜鉛置換型 A 型ゼオライトを配合してなるハロゲン含有樹脂組成物に関する。

一般にハロゲン含有合成樹脂は、加熱成形加工を行なう際に、主として脱ハロゲン化が先に起る熱分解を起し易く、あるいは、使用する熱日光への曝露等によつて同様に分解する傾向があり、その結果黄橙、ピンク、褐色と漸次色すると共に物理的性質や耐久性も損われる。従つて、特に

熱加工処理に当り、上記の如き劣化を抑制するため、これまで多くの安定剤が提案されかつ不可欠なものとして使用されている。例えば、代表的なものとしては、鉛、亜鉛、カドミウム、カルシウム、バリウム等の金属石けん系の安定剤あるいはブチル錫マレイン酸エステル、オクチル錫マレイン酸エステルなどの有機錫系安定剤等がある。しかしながら、これらは耐熱性はあつても耐酸化性に劣るとか、透明性に欠ける、毒性を有するとか、高価であるとかで一長一短であつて多くの場合併用してそれぞれの欠点を補う妥協的な使用方法が行なわれている。とくに、最近では、成型加工は高温領域で行なうことが多くなつていて加工時の耐熱安定性を付与する安定剤への要求が高まると共にできるだけ作業時および使用面から無毒性のものへの要求は一段と大きい。ハロゲン含有樹脂製品の用途が食品包装用、食品容器、飲料用パイプ、幼児用玩具等の場合、安定剤の毒性が重要な問題になる。このような用途に対する無毒性安定剤としては、(1)カルシウム-亜鉛金属

石けん系、(2)有機スズ系に大別されるが、(1)の場合比較的安価であるが透明性が悪く、成型加工時に着色性がみられ、且つ長期の熱安定性が劣る。(2)は透明性は優れているが非常に高価であり、また耐熱性にも問題がある。

また他の無毒性の安定剤としてゼオライトを使用することが知られる。例えば、塩化ビニル樹脂の熱安定性を向上させるものとして、300℃以上の温度で脱水活性化したA型ゼオライトを用いる場合(米国特許3,245,946号明細書参照)あるいは含水率18~25%のゼオライト類と他の特定された安定剤とを併用して相乗効果を期待して用いる場合(米国特許4,000,100号明細書参照)がある。しかしながら、後者においては、本発明者らの実験によれば、殆んど相乗効果は期待できず、むしろ多くの場合併用による負の効果が現われ、効果があつても既知の安定剤単独効果と変わらないことが多い。

一方、前者においては、結晶水の多いゼオライトはその水が塩素と反応して塩化水素となり樹脂

を酸化するに等しいとして脱水活性化を必須としているが、結晶水を完全に脱水するにはかなりの時間にして熱処理操作を必要とする欠点があり、そのわりには樹脂の耐熱性はそれほど期待しうるものではない。

本発明者らは、A型ゼオライトの安定剤としての適用につき、上記の問題に鑑み研究の結果、亜鉛置換型のA型ゼオライトがハロゲン含有樹脂に対して熱安定性を著しく向上させること、さらにこれとアルカリ土類金属置換型のA型ゼオライトを併用することによつてより熱安定性がさらに改良することを発見し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、ハロゲン含有樹脂に安定剤として少なくとも亜鉛置換型のA型ゼオライト(以下A型亜鉛ゼオライトという)を配合してなる熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物にかゝる。本発明において使用するA型亜鉛ゼオライトとは、一般式(1): $(1-x)M_2O \cdot xZnO \cdot (1.9-0.5)xH_2O$ (0.5~6)H₂O; 式中MはNa, K, NH₄, Li, R₄等の1価カチオンまたはそれと等価の多

価カチオンを示す]で表わされるA型ゼオライトのうち、置換可能なカチオンMの全部又は一部が亜鉛で置換して占められているものである。Mは90%以上がZnで置換されている代表的なA型亜鉛ゼオライトのX線回折図を亜鉛置換A型ゼオライト(Na型・以下A型ナトリウムゼオライト)のそれと比較して図1図に示す。このような亜鉛ゼオライトは種々の方法によつて調製することができるが、最も一般的な方法は、例えば、A型ナトリウムゼオライト($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$)の水性スラリーに可溶性亜鉛塩、例えば、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの水溶液を加加してイオン交換によつて行なうことができる。ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティー, J. Am. Chem. Soc. 78: 5963 (1956)に、この場合の原料であるA型ナトリウムゼオライトの粒子は一次粒子ができるだけ細かいものがよく、多くの場合10μ以下のものであることが示されている。

また、本発明においては、亜鉛ゼオライトのみ

せ使用のみならず、他の態様としてカルシウムやマグネシウムなどのアルカリ土類金属置換A型ゼオライト（以下A型アルカリ土類金属ゼオライトと書く）を併用することによつて、さらに熱安定性は改善させることができる。これは従来の亜鉛系安定剤に見られる様にいわゆる「亜鉛やけ」と同じ現象がA型亜鉛ゼオライトにも現われることがあり、この場合にA型アルカリ土類金属ゼオライトをA型亜鉛ゼオライトと併用することによつて、当該現象を抑制することができることが確認された。

すなわち、本発明におけるA型亜鉛ゼオライトは従来のステアリン酸亜鉛などの市販されている亜鉛系安定剤に比べ「亜鉛やけ」の発生する時期は遅く、これ自体の安定化能力もすぐれているが、A型アルカリ土類金属ゼオライトを併用添加することによつて、より完全に樹脂の熱安定性を改善させることができる。

A型アルカリ土類金属ゼオライトの調製は、A型亜鉛ゼオライトのそれと同様にA型ナトリウム

7

場合が特に好適である。

これ等各種のA型ゼオライトは含水率18～25%のものでも、800℃以下の温度で焼成された殆んど含水率のないものでもその熱安定効果は変わらない。

以上の本発明にかかるゼオライトは、必要に応じてその他の公知の安定剤を併用しても差しつかえなく、また例えば、通常用いられる顔料、充填剤、発泡剤、離脱剤、表面処理剤、滑剤、加工助剤などを使用することができる。

本発明において、補助安定剤として、エポキシ系化合物、キレータの併用も熱安定性、透明性の向上により役立つので好ましい。

一方これに適用されるハロゲン含有樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、

ゼオライトの水性スラリーにカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムなどアルカリ土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩などの塩水溶液を添加してイオン交換によつて行なうことが出来る。また、前記のA型亜鉛ゼオライトの1種であるが亜鉛とアルカリ土類金属で同時に置換した亜鉛・アルカリ土類金属置換型のA型ゼオライト（以下A型亜鉛・アルカリ土類金属ゼオライトと書く）も他のA型アルカリ土類金属ゼオライト併用の態様としてハロゲン含有樹脂を好ましく熱安定化することが出来る。

このA型亜鉛・アルカリ土類金属ゼオライトの製法はたとえばA型ナトリウムゼオライトを用いて所望モル量の亜鉛およびアルカリ土類金属の塩の水溶液への含浸を、亜鉛塩水溶液、アルカリ土類金属塩水溶液の混合溶液について、1段に、あるいは各溶液につき2段に行なうことによつてなされる。

かかるアルカリ土類金属置換のゼオライトはいずれも金属としてカルシウム又はマグネシウムの

8

塩化ビニル-ブタジエン共重合体、ル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルおよび前記含塩素合成樹脂とポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなど α -オレフィン重合体、ポリスチレン、ポリアクリル等、その他の重合体とのブレンドされた樹脂の如き含塩素樹脂、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニルなどの他のハロゲン含有樹脂およびこれらと他の合成樹脂との混合物などが挙げられ、これらのうち、最も一般的なのは、塩化ビニル系樹脂である。

本発明においては可塑剤を添加しないいわゆる軟質の含ハロゲン樹脂、可塑剤を添加しない硬質の含ハロゲン樹脂双方共に熱安定性は増大する。

A型亜鉛ゼオライトの樹脂への添加量はゼオライトの物性、樹脂の種類、他の樹脂添加剤、使用目的などによつて様でないが、多くの場合、樹脂100部に対して0.2乃至10部の範囲であり、

は、1～5部の範囲が好適である。添加量が約0.2部以下の場合には耐熱効果が不十分であり、一方、約1.0部以上では効果が飽和傾向を示すと共に加工性や透明性が劣化する傾向となってくるので好ましくない。

本発明に係るハロゲン含有樹脂組成物は、公知の方法により混合あるいは溶解した後、押出成型、射出成型、圧縮成型、インフレーション、カレンダー加工、ニーディング、スラッシュ成型などによって耐熱性の改善された無害の製品とすることができる。

本発明の耐熱性付与以外の最も大きい特徴的な効果は、人畜に対して無毒性であることがあげられるが、A型亜鉛ゼオライトはそれ自体、形や容積が変化することがないので法安定性が与えられ、充てん剤としての効果があり、また化学的にも安定で例えば硫化物によつて着色することもない。更に樹脂組成物を製造する際のブリーディング、ブレートアウトなどのトラブルを生じることもない。

1.1

ZnO	19.4 wt %
A型ゼオ	25.3 "
SiO ₂	30.9 "

このA型亜鉛ゼオライトの塩化ビニル樹脂に対する熱安定性付与能力を調べるため、次の配合によつて混合機でよく混合してから180℃のテストコールドで5分間処理し、0.3mmの厚さのシート状に成形し、テストピース(3cm×4cm)を各種作成した。

塩化ビニル樹脂(セオン103EP)	100部
ステアリン酸	1部
A型亜鉛ゼオライト	所定量

このテストピースを170℃のギヤオープン中に放置し、着色度の経時変化とA型亜鉛ゼオライトの添加量の関係を調べた。またA型亜鉛ゼオライトの代りに安定剤として三塩基性硫酸鉛を3部添加したもの(No.5)と比較した。

表1表に結果を示す。なお安定剤の添加量が少ない場合は、テストピースによる経時の加熱による着色することもある。

次に、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。

実施例1

A型亜鉛ゼオライトは次の様にして調整した。即ち表1図(1)に示すX線回折パターンを示すA型ナトリウムゼオライト25gを300mlの水に分散させたスラリーに硝酸亜鉛水溶液[25g-Zn(NO₃)₂·6H₂O/500ml-H₂O]を攪拌しながら添加し、添加終了後6時間攪拌したのち、1昼夜静置し、上澄液を除去後再び硝酸亜鉛水溶液[15g-Zn(NO₃)₂·6H₂O/500ml-H₂O]を攪拌しながら添加し、6時間攪拌後1昼夜静置し、過分離した。固型分を12の水に再分散させたのちろ過、洗浄した。この洗浄を2回くり返したのち、固型分を120℃で8時間乾燥した。これを1昼夜大気中に放置したのち粉砕してA型亜鉛ゼオライトのサンプルに供した。このもののX線回折パターンは表1図(2)に示すとおりである。また化学分析の結果、次の様な組成であつた。

1.2

表1

No.	1 2 3 4 5				
	1	2	3	4	5
塩化ビニル系樹脂(セオン103EP)	100	100	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1	1	1
A型亜鉛ゼオライト	1	2	3	5	-
三塩基性硫酸鉛	-	-	-	-	3
0分	1	0.5	0.0	0.0	0.0
10分後	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
20 "	1.5	1.0	0.5	0.5	0.5
30 "	3.0	1.0	0.5	0.5	1.0
40 "	4.5	1.0	1.0	1.0	1.5
60 "	5	3.5	3.0	1.0	2.5

(注) 着色度は、0.0(無色)
1.0(やや褐色)
2.0(淡黄色)
3.0(黄色)
4.0(褐色)
5.0(黒化)とした。

試験例1に比べ初期着色が改善されている。

実施例2

実施例1によるとA型亜鉛ゼオライトはその初期着色防止能は優れているが、時間の経過と共に着色の現象が現われることが認められた。

この着色を防止するための他の添加物の効果を調べた。カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムで置換したゼオライトは各金属の塩化物水溶液を用い実施例1に示すA型亜鉛ゼオライトの調整と同様の操作を行なつて調整した。

またA型亜鉛ゼオライトは実施例1と同一のものを用いた。

テストピースの試作、ギヤオープンテストは実施例1と同様である。

比較のためにA型亜鉛ゼオライトと共にA型ナトリウムゼオライトを添加したもの(No.6)、及びA型亜鉛ゼオライトのみを添加したもの(No.10)についても同時にテストを行なつた。

結果をオ2表に示す。

オ2表

No.		6	7	8	9	10
配	塩化ビニル樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100	100
	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	A型Zn-ゼオライト	1	1	1	1	1
	" Na- "	2				
	" Mg- "		2			
合	" Ca- "			2		
	" Sr- "				2	
	ステアリン酸カルシウム					2
	0分	0.5	0.0	0.0	0.0	1.5
	10分後	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
色	20 "	1.0	0.5	0.5	0.5	2.0
	30 "	1.5	1.0	0.5	0.5	2.5
	40 "	2.0	1.0	1.0	1.0	3.0
	60 "	3.5	2.0	1.5	5.0	3.5

オ2表から、A型亜鉛ゼオライトにA型アルカリ土類金属ゼオライト、特にA型マグネシウムゼオライト、A型カルシウムゼオライトを併用することによつて著しく熱安定性が改善されることがわ

15

16

かる。

これに対し、一般に知られているステアリン酸カルシウムはA型亜鉛ゼオライトとの組み合わせの場合その添加の効果がなく、かえつて逆効果である。

実施例3

一般に補助安定剤としてエポキシ化合物、キレタ等の添加はハロゲン含有樹脂の熱安定性、耐腐性の向上に有効であることが知られている。

本発明にかかる安定剤に対する上記補助安定剤の効果を調べるために熱安定効果について試験を行なつた。

亜鉛、カルシウム、マグネシウム置換の各A型ゼオライトの調製は、実施例1、2と同様に行なつた。エポキシ化合物としてエポキシ化大豆油、キレタとしてトリフェニルフォスファイト(TPP)を用いた。テストピースの試作、ギヤオープンテストは実施例1と同様である。比較のために補助安定剤を添加しないもの(No.11)についてもテストを行なつた。結果をオ3表に示す。

オ3表

No.		11	12	13	14	15	16	17
配	塩化ビニル系樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100	100	100	100
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
	A型Zn-ゼオライト	3	3	1	1	3	1	1
	" Mg- "			2			2	
	" Ca- "				2			
合	エポキシ化大豆油		4	4	4	4	4	4
	TPP					0.5	0.5	0.5
	0分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	10分後	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	20 "	0.5	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5
色	30 "	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
	40 "	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	1.5	1.0
	60 "	3.0	1.0	1.5	1.0	1.5	2.0	1.5

オ3表から特にエポキシ化大豆油の添加は無鉛ゼオライトの熱安定効果を著しく改善されることがわかる。TPPの添加は熱安定性に及ぼす効果は少ない。

実施例4

実施例1～3は建築用の塩化ビニル樹脂組成物の熱安定性についての検討結果であるが、本例では軟質配合の塩化ビニル樹脂組成物の熱安定効果について実験検討を行なった。各種置換型ゼオライトの調整は実施例1、2と同様に行ない、配合はオ4表に示した。テストピースの試作、ギヤオーブンテストは実施例1と同様である。結果をオ4表に示す。

オ4表

No.	18	19	20	21	22	23	24	25
塩化ビニル系樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100	100	100	100	100
配 ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
フタル酸ジノクチル(DOP)	50	50	50	50	50	50	50	50
A型亜鉛ゼオライト	3	1	1	3	1	1		
台 " Mg "		2			2		3	
" Ca "			2			2		3
エポキシ化大豆油				4	4	4		
0分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10分後	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5
20 "	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
30 "	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
40 "	0.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.0	1.5	1.0
50 "	2.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	2.0	1.5
60 "		1.5	1.0	0.0	1.0	0.5		
70 "		2.0	1.5	0.5	1.5	1.0		

オ4表から、本発明にかかるA型亜鉛ゼオライト又はA型亜鉛ゼオライトとA型アルカリ土類金属ゼオライトの組合わせの添加により軟質の塩化ビニル樹脂組成物の熱安定は著しく改善されること

19

からなる。

実施例5

A型亜鉛・アルカリ土類金属ゼオライトを次の様にして調製した。即ち、500mlの水中にA型ナトリウムゼオライト2.5gを分散させたスラリーに硝酸亜鉛・塩化カルシウム水溶液〔8g- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ・7.5g- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /500ml- H_2O 〕を添加し室温で約8時間攪拌反応させたのち、上澄み液を濾し出し、再び同一組成の硝酸亜鉛・塩化カルシウム水溶液を500ml添加攪拌し、反応を行なった。

析出物をろ過分離し、水でよく洗浄後、120℃で乾燥し試料に供した。

塩化ビニル樹脂の熱安定性試験の結果をオ5表に示す。

20

オ5表

No.	26	27	28	29
塩化ビニル樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100
配 ステアリン酸	1	1	1	1
A型亜鉛・カルシウムゼオライト	1	2	3	5
0分	0.5	0.0	0.0	0.0
10分後	1.0	0.5	0.5	0.0
20 "	1.5	0.5	0.5	0.5
30 "	1.5	1.0	0.5	0.5
40 "	1.5	1.0	1.0	0.5
50 "	2.0	1.0	1.0	0.5

オ5表からわかる様にA型亜鉛・カルシウムゼオライトは良好な熱安定性付与能力を有する。

4. 図面の簡単な説明

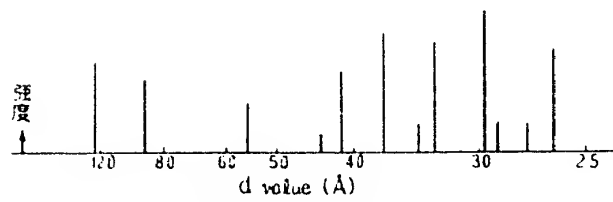
オ1図の(1)はA型ナトリウムゼオライト、(2)はA型亜鉛ゼオライトのX線回折図である。

出願人 日本化学工業株式会社

代理人 豊田 昭 雄

第 1 図

(1) A型ナトリウムゼオライト



(2) A型垂鉛ゼオライト

